

---

(54) MANUFACTURE OF LEAD DIOXIDE FOR DIVALENT SILVER OXIDE  
BATTERY

(11) 59-101773 (A) (43) 12.6.1984 (19) JP  
(21) Appl. No. 57-211795 (22) 1.12.1982  
(71) HITACHI MAXELL K.K. (72) YUKIO TAMARU(4)  
(51) Int. Cl. H01M4/62, H01M4/56

**PURPOSE:** To manufacture PbO<sub>2</sub> having good alkali resistance by oxidizing a lead salt in an alkaline solution, adjusted to a specified pH, containing a persulfate salt.

**CONSTITUTION:** A lead salt such as lead nitrate, lead acetate is dissolved in water and a specified amount of alkali is added in the solution to adjust its pH to 9~13. A persulfate salt such as K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> is added to oxidize the lead salt. Additional alkali is added with the progress of the reaction to maintain pH of the solution to 9~13. After oxidation reaction, by increasing temperature, excess persulfate salt is decomposed. The precipitation is filtered and washed with acidic solution and washed with water, then dried. By adjusting pH of the solution to 9~13, PbO<sub>2</sub> mainly comprising  $\alpha$  type and having good alkali resistance is provided.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭59—101773

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 H 01 M 4/62  
 4/56

識別記号 庁内整理番号  
 C 2117—5H  
 2117—5H

⑬ 公開 昭和59年(1984)6月12日  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全3頁)

⑭ 酸化第二銀電池用二酸化鉛の製造法

⑮ 特 願 昭57—211795  
 ⑯ 出 願 昭57(1982)12月1日  
 ⑰ 発明者 田丸行男  
 茨木市丑寅一丁目1番88号日立  
 マクセル株式会社内  
 ⑱ 発明者 石内博  
 茨木市丑寅一丁目1番88号日立  
 マクセル株式会社内  
 ⑲ 発明者 浅田朗

茨木市丑寅一丁目1番88号日立  
 マクセル株式会社内

⑳ 発明者 石田和雄  
 茨木市丑寅一丁目1番88号日立  
 マクセル株式会社内  
 ㉑ 発明者 横山賢一  
 茨木市丑寅一丁目1番88号日立  
 マクセル株式会社内  
 ㉒ 出願人 日立マクセル株式会社  
 茨木市丑寅1丁目1番88号  
 ㉓ 代理人 弁理士 秤宜元邦夫

明細書

1. 発明の名称

酸化第二銀電池用二酸化鉛の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 鉛塩を過硫酸塩を含むアルカリ水溶液中で酸化処理して酸化第二銀電池用の二酸化鉛を製造するに当たり、液のpHを9～13に調整することを特徴とする酸化第二銀電池用二酸化鉛の製造法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は酸化第二銀電池用の二酸化鉛の製造法に関する。

酸化第二銀電池では、酸化第二銀を主活性物質とした陽極合剤中に導電助剤としての二酸化鉛を混入して内部抵抗を低下させ閉路電圧特性の向上を図っている。しかし、上記二酸化鉛が耐アルカリ性に乏しいために貯蔵中にその導電機能が低下して電池の内部抵抗が高くなり充分な閉路電圧特性が得られない問題があつた。

この発明者は、二酸化鉛の性能につき種々検討するなかで、従来の二酸化鉛が硝酸鉛と過硫酸

カリウムとをpH 1.4以上の強アルカリ性水溶液中で酸化反応させて得たものであるのに対し、上記液のpH<sup>を</sup>9～13の範囲に調整して得た二酸化鉛が耐アルカリ性にすぐれて酸化第二銀電池用として好適な導電助剤となりうることを知り、この発明をなすに至つた。

すなわち、この発明は、鉛塩を過硫酸塩を含むアルカリ水溶液中で酸化処理して酸化第二銀電池用の二酸化鉛を製造するに当たり、液のpHを9～13に調整することを特徴とする酸化第二銀電池用二酸化鉛の製造法に係るものである。

この発明方法で得られる二酸化鉛は、X線回折で分析される結晶構造が $\alpha$ 型を主成分とし、液のpHが前記範囲内で高くなるにしたがつて $\beta$ 型やPlattnerite型(以下、pI型という)が混在化したものとなるが、上記 $\alpha$ 型を主成分としていることによつて良好な耐アルカリ性を示し、酸化第二銀電池用導電助剤としてすぐれた導電機能を発揮する。これに対し、従来方法で得られる二酸化鉛は結晶構造が $\beta$ 型を主成分としたものとなつ

て、この場合前述の如く耐アルカリ性に乏しくなる。

この発明においては、まず硝酸鉛や酢酸鉛などの鉛塩を水に溶解しこれに所定量のアルカリたとえば苛性ソーダや苛性カリなどを加えて液のpHを9~13の範囲に調整する。つぎに、過硫酸カリウムの如き過硫酸塩を添加して酸化反応を行なうが、このとき反応の進行に伴つてアルカリを追加添加して液のpHが常にpH 9~13の範囲を維持するように調節する。

上記液のpHが9より低くなると、生成二酸化鉛の純度が低下し、一方13より高くなると $\beta$ 型の二酸化鉛が多くなつて耐アルカリ性の向上を期待できなくなる。

反応温度としては約30~60℃程度とするのが好適である。従来では約80~90℃の反応温度を適用して反応速度を速くしていたが、この発明のように液のpHを9~13の範囲に調整する方法では反応速度をあまり速くしすぎることは好ましくない。反応時間としては0.5~1.5時間程度

および比抵抗と合成時のpHとの関係を調べた結果は、つぎの表に示されるとおりであつた。なお表には比較のために合成時のpHを8および14としたときの結果を併記した。

合成時のpH	結晶構造(注1)			二酸化鉛の純度%	(注2)比抵抗( $\Omega \cdot cm$ )
	$\alpha$ 型	$\beta$ 型	$\beta\epsilon$ 型		
8	100	0	0	78	$2.1 \times 10^{-3}$
9	100	0	0	96	$2.6 \times 10^{-3}$
10	95	1	4	96	$1.9 \times 10^{-3}$
11	92	4	4	97	$2.7 \times 10^{-3}$
12	90	7	3	98	$3.1 \times 10^{-3}$
13	73	16	11	97	$5.3 \times 10^{-3}$
14	34	42	24	99	$7.0 \times 10^{-2}$

(注1) X線回折のピーク比で、面間隔(d)は $\alpha$ 型で3.12 Å、 $\beta$ 型で2.46 Å、 $\beta\epsilon$ 型で186 Åである。

(注2)二酸化鉛を40重量%苛性カリ水溶液に60℃で10日間浸漬したのち、酸化第二銀に5重量%添加したときの比抵抗。

上表から明らかなように、この発明法にしたがつて反応液のpHを9~13の範囲に調節したと

度である。

上記酸化反応後は、過剰の過硫酸塩を分解するために昇温し、その後ろ過洗浄し、通常は硝酸水溶液などで酸洗する。最終的に水洗・乾燥することにより、この発明の目的とする耐アルカリ性にすぐれた二酸化鉛が得られる。

以下に、この発明の実施例を記載してより具体的に説明する。

#### 実施例

硝酸鉛( $Pb^{2+}$ )100gを500mlの水に溶解し、5重量%水酸化ナトリウム水溶液でpH 9~13に調整した。これに過硫酸カリウム100gを加え、5重量%水酸化ナトリウム水溶液でpHを上記範囲に調整しながら30~60℃の液温で1時間攪拌した。ついで、過剰の過硫酸カリウムを分解するため80℃に加温した。その後ろ過洗浄して沈殿分を再び30重量%硝酸水溶液100ml中に入れ、90℃の液温で攪拌したのちろ過洗浄した。

このようにして得た二酸化鉛の結晶構造、純度

には高純度でかつ $\alpha$ 型を主体とした二酸化鉛を得ることができ、これによつて酸化第二銀の導電率を大きく改善できるものであることがわかる。

つぎに、pHを12に調節して得た二酸化鉛を用いて実際に酸化第二銀電池を作製した。まず、上記二酸化鉛5重量%と酸化第二銀粉末47.5重量%と酸化第一銀粉末47.5重量%とからなる混合物260mgを5トン/cm<sup>2</sup>で加圧成形して、直径9mm、厚み0.7mmの成形陽極合剂をつくつた。つぎに、この合剂を用いて以下の方法で図示されるようなボタン型の酸化第二銀電池を組立てた。

すなわち、アルカリ電解液の一部が注入された陽極缶2に前記の成形陽極合剂1を挿入し、この合剂1上にセパレータ3および電解液吸収体4を順次載置した。

つぎに、この状態の陽極缶2を、周縁部に環状ガスケット7を嵌着させかつ75mgのアマルガム化亜鉛を活物質とする陰極6と残り大半部のアルカリ電解液とを内填した陰極端子板5に嵌合し、陽極缶2の開口部を内方へ締め付けわん曲させて

特開昭59-101773(3)

図面はこの発明法で得た二酸化鉛を用いて作製した酸化第二銀電池の一例を示す断面図である。

特許出願人 日立マクセル株式会社

代理人 弁理士 桑宜元邦夫



その内周面を環状ガスケット7に圧接させて封口することにより、図に示すような構成のボタン型の酸化第二銀電池を作製した。

なお、使用した陽極缶2は鉄製で表面をニッケルメッキしたものであり、陰極端子板5は銅-ステンレス鋼-ニッケルクラッド板製である。セパレータ3としてはセロファンの両側にグラフトフィルム(架橋低密度ポリエチレンフィルムにメタクリル酸をグラフト重合させたグラフトフィルム)をラミネートした複合膜が使用され、電解液吸収体4はポリプロピレン不織布からなるものである。アルカリ電解液としては酸化亜鉛を溶解させた25重量%の苛性ソーダ水溶液を使用した。また、電池(ボタン型)の直径は9.5mm、高さは2.7mmである。

この酸化第二銀電池は、陽極合剤中の前記二酸化鉛の特性に起因して内部抵抗が低くてしかも貯蔵中の内部抵抗の増加も認められず、非常に安定した閉路電圧特性を有していた。

#### 4. 図面の簡単な説明

